

Partial English Translation for JP62-21751

Japanese Patent Application Laying-open No. 62-21751

Publication Date: January 30, 1987

Applicant: Showa Denko K.K.

1. Title of the Invention

In₂O₃-SnO₂ SINTERED BODY AND METHOD OF MANUFACTURING
THE SAME

2. Scope of Claims

(1) In₂O₃-SnO₂ sintered body characterized in that
particle diameters of crystals are substantially in a range of 2 μm to
15 μm,

an average particle diameter of the crystals is between 4 μm and 7
μm, and

apparent relative density of the sintered body is not less than 4.5.

(2) A method of manufacturing In₂O₃-SnO₂ sintered body whose
apparent relative density is not less than 4.5, the method characterized by
comprising the steps of:

obtaining a calcinated mixed powder in which an In₂O₃ powder and
a SnO₂ powder are mixed with each other, at least the In₂O₃ powder being
calcinated at a temperature between 1200 °C and 1450 °C;

subsequently grinding the mixed powder so as for particle sizes of
the mixed powder to be between 3 μm and 6 μm in d₅₀ (median value);

forming the resultant mixed powder in a shape; and

sintering the shape.

3. Detailed Description of the Invention

Industrial Applicability

The present invention relates to In₂O₃-SnO₂ (hereinafter referred to
as ITO) sintered body and a method of manufacturing the same.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-21751

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月30日

C 04 B 35/00

7412-4G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 焼結体及びその製造法

⑯ 特 願 昭60-160070

⑰ 出 願 昭60(1985)7月22日

⑱ 発 明 者	清 興 至	塩尻市大字宗賀1	昭和電工株式会社塩尻研究所内
⑲ 発 明 者	坂 井 田 敏 昭	塩尻市大字宗賀1	昭和電工株式会社塩尻研究所内
⑳ 発 明 者	平 岩 正	塩尻市大字宗賀1	昭和電工株式会社塩尻研究所内
㉑ 発 明 者	籠 田 政 博	塩尻市大字宗賀1	昭和電工株式会社塩尻研究所内
㉒ 出 願 人	昭和電工株式会社	東京都港区芝大門1丁目13番9号	
㉓ 代 理 人	弁理士 菊地 精一		

明 細 書

1. 発明の名称

$\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 焼結体及びその製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 結晶粒径が実質的に $2\sim 15\mu\text{m}$ の範囲にあり、かつ平均結晶粒径が $4\sim 7\mu\text{m}$ からなり、見掛け比重が、4.5以上である $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 焼結体。
- (2) In_2O_3 粉末と SnO_2 粉末のうち少なくとも In_2O_3 粉末を $1200\sim 1450^\circ\text{C}$ で仮焼した混合粉末を得、次いで粉砕して混合粉末の粒度を d_{50} (中央値) で $3\sim 8\mu\text{m}$ とし、これを成形、焼成することを特徴とする見掛け比重が 4.5以上である $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 焼結体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明は $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (以下、ITOという) 焼結体及びその製造法に関する。

液晶表示素子透明電極に ITO 透明電極が使われている。ITO 透明電極を付ける方法として、電子ビーム加熱法、スパッタリング法がある。その蒸

着材として ITO 焼結体が供せられている。

(ロ) 従来の技術

従来 ITO 焼結体は In_2O_3 粉末と SnO_2 粉末を混合し、成形、焼結してつくられている。混合割合は含量に対し SnO_2 が $3\sim 25$ 重量% が一般に用いられている。この範囲が電気抵抗が低いからである。

一般に市販している In_2O_3 、 SnO_2 には Na、K、Cl、NO₃ 等のイオンが微量含まれていることが多く、これは成形後の焼成では揮発しにくい。

(ハ) 発明が解決しようとする問題点

従来のように市販の In_2O_3 等には上記のように不純物が含まれており、これらの不純物を含む蒸着膜は電気抵抗が高いという欠点がある。そこで本発明者は別に成形前に粉末を加熱して不純物を除去する方法を提案した。

さらに、蒸着において必要なことは蒸着膜の厚さが均一になるためには ITO 焼結体が均一に平面を保ちながら消耗していくことである。またこのことは焼結体の利用率向上にもなる。

市販の In_2O_3 、 SnO_2 粉末は通常凝集粒となって

いるので、軽く粉碎して個々の粒にして使用されるが、それでは焼結体の平均の結晶径は $2 \sim 3 \mu\text{m}$ となり、焼結体の密度が上らず、また均一消耗にならない。また粉末を仮焼したものは不純物の低下には役立つが、粉末の粒度を調整しないと焼結体の密度が十分上らず、均一消耗の点でも十分とは云えない。

(二) 問題点を解決するための手段

本発明者は種々研究した結果、焼結体の消耗を均一にするためには焼結体の密度を高くし、かつ焼結体を構成する結晶粒の大きさが特定の範囲にあることが必要であることを発見した。そのためには粉末を仮焼後粉碎し、特定の粒度にしたものを成形焼成することである。

即ち、本発明は焼結粒径(直径)を実質的に $2 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲とし、かつその結晶の平均径が $4 \sim 7 \mu\text{m}$ からなっており、しかも焼結体の見掛け比重が 4.5 以上である In_2O_3 - SnO_2 焼結体である。

またその製法は In_2O_3 、 SnO_2 粉末のうち、少なくとも In_2O_3 の方は予じめ粉末で $1200 \sim 1450^\circ\text{C}$ で

で、混合粉末のうち In_2O_3 を仮焼しておけばほぼ目的は達成できる。勿論、 In_2O_3 、 SnO_2 両者を仮焼すればなお望ましいことは云うまでもない。両者を仮焼する場合は混合後仮焼してもよい。

原料粉末は、通常凝集粒となっているので仮焼前に軽く粉碎する。粉碎は不純物に汚染されないように例えば樹脂ライニング容器で同じく樹脂製のボールを使用したボールミルで行なう。粉末状態で仮焼することにより仮焼中に不純物が抜け易いばかりでなく、次の粉碎工程での粒度調整が容易となる。

仮焼はセラミック質の坩堝に粉末を入れ、 $1200 \sim 1450^\circ\text{C}$ に加熱して行なう。この温度が 1200°C 未満では不純物の揮発が不十分であり、また 1450°C を越えると粉末の結晶粒径が大きくなり、これを用いた次の粉碎工程での粒度調整が容易でない。

仮焼の雰囲気は還元性でなければ、特に限定されず、大気中でもよい。仮焼時間は $5 \sim 20$ 時間が適当である。

仮焼した原料を使用し、次にこれを粉碎し、 d_{50} (中央値) が $3 \sim 6 \mu\text{m}$ の範囲とし、これを成形、焼成する方法である。

170°C 焼結体の結晶の平均粒径が $4 \mu\text{m}$ より小さいと焼結体の密度が上らず、また $7 \mu\text{m}$ を越えると焼結体の熱衝撃特性が悪くなる。また平均粒径がこの範囲にあっても全体の粒度の分布が広いと焼結体の熱衝撃特性が悪くなるので、全体の粒度は実質的に $2 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲に納っていることが必要である。

焼結体の比重は高い程消耗が遅く、また均一消耗の点でも望ましいことは云うまでもないが、4.5 以上あれば実用上十分である。

次に製造法の発明について説明する。

原料粉末 ~~は~~である In_2O_3 、 SnO_2 のうち少なくとも In_2O_3 は粉末で仮焼する。仮焼は一つには前記したような不純物を揮散させること、その二は次の粉碎での粒度調整を容易にするためである。

170°C 焼結体は In_2O_3 が主体をなしており、不純物の量、粒度特性も殆んど In_2O_3 によって定まるの

仮焼したものは解砕後粉碎する。粉碎は不純物が入らないよう前記原料の粉碎同様樹脂ポットを入れて粉碎する。この粉碎では仮焼によってゆるく結合し塊体となっているものを解砕して個々の粒子とすること及び粒子自体が大き過ぎる場合はこれを粉碎する。この解砕は容易であるが、粒内破砕は容易でないので破砕条件を過酷にしたり、長時間粉碎等の手段を採ることが必要である。

このように粉碎後の粒子径を調整し、粒度 ~~分布~~ 分布の d_{50} (中央値) を $3 \sim 6 \mu\text{m}$ の範囲に入るようにする。そしてさらに望ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下が $30 \sim 40$ 重量%、 d_{Top} (最大径) が $24 \sim 48 \mu\text{m}$ の範囲に入るようにする。

粉碎して得た粉末は次に成形、焼成工程に移す。成形は粉末に PVA、PEG 等の一次結合材水溶液を少量加えて湿潤し、金型に入れ加圧下で行なうが、圧力が均等にかかるようにラバープレスにより行なうこともできる。圧力はいずれの場合も $1 \sim 2 \text{ トン/cm}^2$ あれば十分である。

成形体は $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ 程度で焼成して焼結体と

特開昭62-21751 (3)

する。焼結は加圧下で行なうことも可能であるが、常圧でも十分な強度、耐熱衝撃性の焼結体が得られる。焼成の雰囲気は前記仮焼同様大気中である。

このようにして得られた焼結体はその結晶の平均径が $4 \sim 7 \mu\text{m}$ の範囲にあり、そして実質的に結晶径は $2 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲内にある。また焼結体の見掛け比重は 4.5以上である。

(ホ) 実施例

樹脂製ポットに市販の In_2O_3 及び SnO_2 を入れ、同様のボールで0.5時間混合粉砕した。 SnO_2 の量は含量に対し5重量%である。

この混合物を Al_2O_3 質匣鉢に移し、大気中 1400°C で15時間仮焼した。得られたものは容易に解砕できる程度の塊体であった。

この塊体を上記同様のポットに入れ、ボールで解砕後、さらに20時間粉砕した。その結果得られた粉末の粒度は d_{50} (中央値) が $5 \mu\text{m}$ 、 $1 \mu\text{m}$ 以下が34重量%、 d_{Top} (最大径) が $30 \mu\text{m}$ であった。

第 1 表

	仮焼温度	仮焼後の粉砕	左の粉砕後の粒度 $1 \mu\text{m}$ 以下、 d_{50} 、 d_{Top}		
実施例	1400°C	20Hr	34%	$5 \mu\text{m}$	$30 \mu\text{m}$
比較例 1	なし	—	70%	$< 1 \mu\text{m}$	$8 \mu\text{m}$
同 2	1100°C	20Hr	45%	$3 \mu\text{m}$	$24 \mu\text{m}$
同 3	1500°C	なし	17%	$8 \mu\text{m}$	$192 \mu\text{m}$

この比較例の粉末を用いて、実施例と同様にして焼結体を得た。これらの実施例、比較例の特性を第2表に示す。

第 2 表

	焼結体の結晶径の分布 分布範囲、平均径		焼結体の見掛け比重
実施例	2~15	5	4.9
比較例 1	1.0~2.0	1.5	3.7
同 2	1.0~8	3	4.0
同 3	2~20	8	4.8

この粉末に少量の PVA (ポリビニルアルコール) 水溶液を添加、混合した後、金型に入れ、 $1 \text{トン}/\text{cm}^2$ の圧力下で成形した。成形体の大きさは直径4インチ、厚さ1/2インチである。

成形体を上記と同じ匣鉢に入れ、 1300°C 、2時間、大気中で焼成した。

比較のため、上記において In_2O_3 - SnO_2 混合粉末を粉砕のみで仮焼しないもの (比較例1)、仮焼温度を 1400°C の代りに 1100°C にしたもの (比較例2)、その外は実施例1と同様の方法で焼結体を得た。

また上記で 1400°C の代りに 1500°C とし、かつ得られたものは解砕するのみで、粉砕を行なわなかった。その他は同様である (比較例3)

このようにして得られた成形前の粉末の特性を実施例と併せて第1表に示す。

(以下余白)

これらの焼結体をターゲットにしてスパッタリングによってガラス基板上にITO膜をつけ、その特性を測定した。

(a) スパッタリング条件

到達真空圧	$5 \times 10^{-8} \text{Torr}$
スパッタガス	Ar (5N)
スパッタ圧	$5 \times 10^{-3} \text{Torr}$
スパッタ出力	200 W
時間	15 分
ガス基板温度	室温

(b) 膜特性

	可視光透過率 (400~700nm)	電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
(ガラス基板込み)		
実施例 1	80	9.5×10^{-4}
比較例 1	78	2.1×10^{-3}
同 2	80	1.8×10^{-3}
同 3	80	9.4×10^{-4}

上記のように比較例1、2のものは電気抵抗が高く、また消耗も不均一であった。比較例3は電

特開昭62-21751 (4)

気抵抗は低い、スパッタ出力 300 Wにするとターゲットに亀裂が生じた。

(へ) 発明の効果

$\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 焼結体中の結晶粒徑を特定範囲に調整し、見掛け比重を上げることにより、これから優れた特性の皮膜を得ることができる。またこの焼結体は原料粉末の仮焼、粉末の粒度調整により容易に製造することができる。

特許出願人 昭和電工株式会社
代理人 弁理士 菊地精一

手続補正書(自発)

昭和60年 8月23日

特許庁長官 宇賀 道郎 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第180070号

2. 発明の名称

$\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 焼結体及びその製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都港区芝大門一丁目13番 9号

名称 (200) 昭和電工株式会社

代表者 岸 本 泰 延

4. 代理人 (郵便番号 105)

居所 東京都港区芝大門一丁目13番 9号

昭和電工株式会社内

電話 東京 432-5111番 (大代表)

氏名 (7037) 弁理士 菊 地 精 一



方式
審査



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

6. 補正の内容

明細書第2頁第8行目に「Cl」のあるのを

「Cl」と訂正し、「 NO_3 」の次に「 SO_4 」

を加入する。